

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-060272

(43)Date of publication of application : 03.03.1998

(51)Int.Cl.

C08L 79/00  
C08L101/08  
C09D179/00  
C09D201/00  
C09J179/00  
C09J201/00  
// C08G 18/02  
C08G 18/79

(21)Application number : 08-234713

(71)Applicant : NIPPON POLYURETHANE IND CO LTD

(22)Date of filing : 16.08.1996

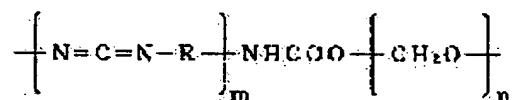
(72)Inventor : YAMAZAKI SUMIICHI  
KIMURA NAOKO  
HAMA SHINJIRO  
KONISHI SHIN

(54) POLYCARBODIIMIDE CURING AGENT COMPOSITION FOR CARBOXYL GROUP-CONTAINING RESIN AND ADHESIVE AND COATING MATERIAL USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curing agent composition, comprising a carbodiimide-based compound, containing plural carbodiimide groups and polyethylene glycol units bonded through a urethane linkage to the carbodiimide units, capable of curing adhesives or coating materials and excellent in solvent and heat resistances and durability.

SOLUTION: This curing agent composition comprises a carbodiimide based compound, having two or more carbodiimide groups in one molecule and polyethylene glycol units bonded through a urethane linkage to the carbodiimide units as represented by the formula [R is a residue after removing isocyanate groups from an organic diisocyanate; (m) is  $\geq 1$ ; (n) is  $\geq 1$ ] and has preferably 0.01-10.0 mmol/g carboxyl group content. The composition is useful in curing resins for adhesives and coating materials.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 28.06.2004

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-60272

(43) 公開日 平成10年(1998)3月3日

| (51) Int. Cl. <sup>8</sup>           | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I            | 技術表示箇所 |
|--------------------------------------|-------|--------|----------------|--------|
| C 0 8 L 79/00                        | L Q Z |        | C 0 8 L 79/00  | L Q Z  |
| 101/08                               | L T A |        | 101/08         | L T A  |
| C 0 9 D 179/00                       | P L T |        | C 0 9 D 179/00 | P L T  |
| 201/00                               | P D C |        | 201/00         | P D C  |
| C 0 9 J 179/00                       | J G C |        | C 0 9 J 179/00 | J G C  |
| 審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 10 頁) 最終頁に続く |       |        |                |        |

(21) 出願番号 特願平8-234713

(22) 出願日 平成8年(1996)8月16日

(71) 出願人 000230135

日本ポリウレタン工業株式会社  
東京都港区虎ノ門1丁目2番8号

(72) 発明者 山崎 純市

神奈川県大和市下鶴間481

(72) 発明者 木村 直子

神奈川県横浜市戸塚区深谷町25

(72) 発明者 濱 伸二郎

神奈川県藤沢市みその台6-9

(72) 発明者 小西 伸

神奈川県藤沢市遠藤1893-8

(54) 【発明の名称】 カルボキシル基含有樹脂用ポリカルボジイミド硬化剤組成物、これを用いた接着剤及び塗料

## (57) 【要約】

【課題】 カルボキシル基を含有している水系樹脂や有機溶剤系樹脂に、耐溶剤性、耐薬品性、耐水性、耐候性、耐熱性、接着性等を付与させる硬化剤組成物及び該硬化剤を用いた接着剤、塗料を提供する。

【解決手段】 1分子中にカルボジイミド基を2個以上含有し、かつ、ポリエチレングリコールユニットとカルボジイミドユニットとは、ウレタン結合を介するポリカルボジイミド化合物を含有することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1分子中にカルボジイミド基を2個以上含有し、かつ、ポリエチレングリコールユニットとカルボジイミドユニットが、下記の式(1)のようにウレタ\*

\*ン結合を介するポリカルボジイミド系化合物を含有することを特徴とするカルボキシル基含有樹脂用ポリカルボジイミド硬化剤組成物。

【化1】



(R:有機ジイソシアネートからイソシアネート基を除いた残基)

(m≥1 n≥1)

【請求項2】 カルボキシル基含有量が0.01~10.0mmol/gである接着剤用樹脂を請求項1記載のカルボキシル基含有樹脂用ポリカルボジイミド硬化剤組成物で硬化させることを特徴とする接着剤。

【請求項3】 カルボキシル基含有量が0.01~10.0mmol/gである塗料用樹脂を請求項1記載のカルボキシル基含有樹脂用ポリカルボジイミド硬化剤組成物で硬化させることを特徴とする塗料。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、1分子中にカルボジイミド基を2個以上含有し、かつ、ポリエチレングリコールユニットとカルボジイミドユニットが、ウレタン基結合を介することを特徴とするカルボキシル基含有樹脂用ポリカルボジイミド硬化剤組成物及びカルボキシル基を含有している接着剤や塗料用樹脂を前述の硬化剤で硬化させる接着剤及び塗料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、塗料、接着剤、コーティング剤等の分野では、環境汚染の少ない水系樹脂が採用され始めている。一方、技術的な問題や経済上の理由等から有機溶剤系樹脂も、広く使用されている。一般的には、水系樹脂又は溶剤系樹脂単独では、耐溶性、耐薬品性、耐水性、耐候性、耐熱性、接着性等が不十分であるため、硬化剤を用いて諸物性を向上させる手段が広く用いられている。このような樹脂の硬化剤として、特開昭63-264128号公報に開示されている表面活性ポリカルボジイミド及びそれらのエマルジョンがある。また、特開昭61-291613号公報に開示されているポリイソシアネート組成物及び水性接着剤組成物がある。

【0003】

【発明が解決しようとする問題点】しかしながら、特開昭63-264128号公報記載のポリカルボジイミド化合物は、カルボジイミド基と反応させて水分散させる

ための親水性基を導入しているために硬化効率が悪くなる。このため、十分なカルボジイミド基量を得るためには、硬化剤の分子量を大きくせざるを得ないため、粘度が大きくなり、水分散工程等の作業性に難がある。また、特開昭61-291613号公報記載のポリイソシアネート組成物は水分散可能であるが、この状態での長期保存が不可能である。このように、従来の硬化剤には、求められる性能を全て満たした水系樹脂と溶剤系樹脂用の硬化剤はなく、タイプ別に硬化剤を用いなければならなかった。

【0004】

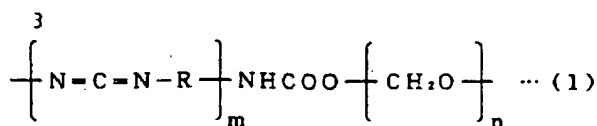
【問題点を解決するための手段】本発明者らは、このような問題点を解決するために鋭意検討した結果、1分子中に2個以上のカルボジイミド基を含有し、かつ、ポリエチレングリコールユニットとカルボジイミドユニットがウレタン基結合を介するポリカルボジイミド系化合物を含有することを特徴とするカルボキシル基含有樹脂用ポリカルボジイミド硬化剤組成物が、カルボキシル基を含有している水系樹脂及び溶剤系樹脂の両方の硬化剤となることを見だし、また、カルボキシル基を含有している接着剤や塗料用樹脂を前述の硬化剤組成物で反応させる接着剤や塗料が、諸物性を満たしていることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち、本発明は次の(1)~(3)である。

(1) 1分子中にカルボジイミド基を2個以上含有し、かつ、ポリエチレングリコールユニットとカルボジイミドユニットが、下記の式(1)のようにウレタン結合を介するポリカルボジイミド系化合物を含有することを特徴とするカルボキシル基含有樹脂用ポリカルボジイミド硬化剤組成物。

【0006】

【化2】



(R:有機ジイソシアネートからイソシアネート基を除いた残基)

( $m \geq 1$   $n \geq 1$ )

【0007】(2)カルボキシル基含有量が0.01~10.0mmol/gである接着剤用樹脂を前記(1)のカルボキシル基含有樹脂用ポリカルボジイミド硬化剤組成物で硬化させることを特徴とする接着剤。

【0008】(3)カルボキシル基含有量が0.01~10.0mmol/gである塗料樹脂を前記(1)のカルボキシル基含有樹脂用ポリカルボジイミド硬化剤組成物で硬化させることを特徴とする塗料。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のカルボキシル基含有樹脂用ポリカルボジイミド硬化剤組成物は、有機ジイソシアネートと官能基数1及び/又は2の水酸基含有ポリエチレングリコールを主原料とする。また、必要により、有機モノイソシアネートや、他のポリオールやグリコール、モノアルコール及び/又はモノアミンを使用することができ。

【0010】本発明のカルボキシル基含有樹脂用ポリカルボジイミド硬化剤組成物の製造方法は、公知の方法が用いられる。すなわち、水酸基とイソシアネート基とのウレタン化反応とイソシアネート基のカルボジイミド化反応から得られる。ウレタン化反応とカルボジイミド化反応の順序は、そのときに応じて適宜選択される。ウレタ

\*タン化反応時は、必要に応じてトリエチルアミン等のアミン系触媒や、ジブチル錫ジラウレート等の有機金属系触媒を用いても良い。ウレタン化反応の進行は、赤外線分光分析の2270cm<sup>-1</sup>付近のイソシアネート基のピークの減少と、1730cm<sup>-1</sup>付近のウレタン基のカルボニルのピークの増大で確認できる。また、イソシアネート基の定量分析でも確認できる。カルボジイミド化反応は、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、1-フェニル-3-メチル-3-ホスホレン-1-オキサイド、リン酸ジブチル等公知のカルボジイミド触媒を用いたイソシアネート基の脱二酸化炭素縮合反応である。カルボジイミド化反応の進行は、赤外線分光分析の2270cm<sup>-1</sup>付近のイソシアネート基のピークの減少と、2130cm<sup>-1</sup>付近のカルボジイミド基のピークの増大で確認できる。また、イソシアネート基やカルボジイミド基の定量分析でも確認できる。このような製造方法により、下記の式(1)のように、ポリエチレングリコールユニットとカルボジイミドユニットが、ウレタン結合を介することになる。

【0011】

【化3】



(R:有機ジイソシアネートからイソシアネート基を除いた残基)

( $m \geq 1$   $n \geq 1$ )

【0012】本発明のカルボキシル基含有樹脂用ポリカルボジイミド硬化剤組成物の主原料である有機ジイソシアネートとしては、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、1,4-ナフチレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、o-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2-ニトロジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、2,2'-

40  
50  
-ジフェニルプロパン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシジフェニル-4,4'-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、2-メチル-1,5-ペンタンジイソシアネート、3-メチル-1,5-ペンタンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加テトラメチルキシリレンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート等

の脂環族ジイソシアネートや、これらの2種類以上の混合物がある。本発明で好ましい有機ジイソシアネートは、得られるポリカルボジイミド硬化剤組成物の粘度等の観点からイソホロンジイソシアネート及び2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネートであり、最も好ましいのは、イソホロンジイソシアネートである。

【0013】また、本発明のカルボキシル基含有樹脂用ポリカルボジイミド硬化剤組成物の主原料の一つである水酸基含有ポリエチレングリコールは、エチレンオキサイドの開環重合から得られる。このときの開始剤としては、モノアルコール、水やエチレングリコールが用いられる。開始剤がモノアルコールであれば、官能基数1のポリエチレングリコールが得られ、水やエチレングリコール等のグリコールであれば、官能基数が2のポリエチレングリコールが得られる。なお、このポリエチレングリコールは、ポリカルボジイミド硬化剤組成物に水分散性を付与するためのものである。官能基数が1未満の場合は、ポリカルボジイミド分子中にポリエチレングリコールユニットが導入されないため、ポリカルボジイミド硬化剤組成物が得られない。官能基数が2を越える場合は、製造時にゲル化が起り、目的とするカルボキシル基含有樹脂用ポリカルボジイミド硬化剤組成物が得られない。

【0014】なお、本発明に用いられるポリエチレングリコールに代えて、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイド等他のアルキレンオキサイドとの共重合物で、エチレンオキサイドが70モル%以上、好ましくは80モル%以上含有しているものを用いることができる。

【0015】本発明に用いられるポリエチレングリコールの数平均分子量は200~5,000、好ましくは400~2,000である。分子量が200未満の場合は、ポリカルボジイミド硬化剤組成物の親水性が不足するため、水分散せず、また、得られる硬化物の柔軟性に欠ける。分子量が5,000を越える場合は、ポリカルボジイミドの分子量が不必要に大きくなるため粘度が大きくなりすぎて、作業性が劣る。

【0016】本発明のカルボキシル基含有樹脂用ポリカルボジイミド硬化剤組成物には、カルボジイミド基導入量、分子量、親水性や親油性の調節、接着性や密着性等、必要に応じて、有機モノイソシアネート、ポリエチレングリコール以外のポリオール、低分子グリコール、モノアルコール、モノアミンを用いることができる。

【0017】必要に応じて使用できる有機モノイソシアネートとしては、フェニルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、ブチルイソシアネート等がある。

【0018】必要に応じて使用できるその他のポリオールとしては、ポリエステル系、ポリラクトン系、ポリエーテル系、ポリカーボネート系、ポリオレフィン系、及びこれらのコポリオールがある。これらのポリオールは

単独または2種類以上の混合物でも良い。接着剤用硬化剤としては、被着体がポリエステルやナイロン等の極性物質では、ポリエステル系のポリオール、ポリエチレン等のような非極性物質では、ポリオレフィン系ポリオールが好ましい。また、塗料用硬化剤としては、ポリエーテル系ポリオールが好ましい。

【0019】必要に応じて使用できる低分子グリコールとしては、エチレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、3, 3-ジメチロールヘプタン等がある。このうち好ましいのは、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、3, 3-ジメチロールヘプタン等の側鎖をもつ低分子グリコールである。

【0020】必要に応じて使用できるモノアルコールとしては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*ter*-ブタノール等があり、モノアミンとしては、エチルアミン、ブチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、アニリン、ジフェニルアミン等がある。

【0021】本発明のポリカルボジイミド硬化剤組成物の数平均分子量は、500~10,000であり、好ましくは、1,000~7,000である。数平均分子量が500未満の場合は、分子中に十分なカルボジイミド基が存在せず、硬化剤としての性能が不十分である。また、数平均分子量が10,000を越える場合は、ポリカルボジイミド化合物が、溶剤や水に溶解もしくは分散が困難になる。また、主剤用樹脂との相溶性が悪くなるといった現象が起き易くなる。

【0022】本発明のポリカルボジイミド硬化剤組成物を用いる接着剤及び塗料を得るための硬化条件は、主剤（樹脂）と本発明の硬化剤組成物を配合、塗布、溶媒飛散、接着剤の場合は貼り合わせ、1~5分程度室温放置するだけで十分な物性をもつ接着剤や塗料が得られる。アフターキュアさせる場合は、室温で数時間~数日静置するだけでよい。硬化速度が速すぎる場合は、カルボキシル基含有樹脂に塩基性物質、例えば、アミンやアルカリ、具体的にはトリエチルアミンや水酸化ナトリウム等を添加することで、反応速度を調整することができる。

【0023】本発明の接着剤、塗料を形成する主剤の樹脂は、カルボキシル基を含有していれば、その種類を問わない。樹脂のカルボキシル基の導入量は、0.01~10.0mmol/g、好ましくは0.03~8.0mmol/gであれば、十分硬化できる。カルボキシル基の導入量が0.01mmol/g未満のときは、架橋密度が小さいために、満足いく物性が得られない。10mmol/gを越える場合は、主剤/硬化剤との反応

が、“分子間”架橋ではなく、“分子内”架橋の割合が多くなるため、十分な物性が得られない。

【0024】カルボキシル基を含有している樹脂の数平均分子量は、5,000~100,000、好ましくは、10,000~90,000である。分子量が5,000未満の場合は、良好な物性が得られにくい。100,000を超える場合は、主剤と硬化剤との配合に手間がかかる等、作業性が劣る。

【0025】カルボキシル基を含有している樹脂としては、アクリルエマルジョン、ポリウレタンエマルジョン、カルボン酸含有磁気テープ用樹脂、末端カルボキシル化のポリオレフィンやポリジエンなどがある。具体的な商品として、ニカライト（日本カーバイド工業製）、アロニックス（東亜合成化学工業製）、アイゼラックス（保土谷化学工業製）等がある。

【0026】本発明のカルボキシル基含有樹脂用ポリカルボジイミド硬化剤組成物をカルボキシル基を含有している接着剤や塗料用樹脂に添加する方法としては、主剤に硬化剤組成物を添加して混練する、もしくは主剤の水溶液、水分散液、有機溶剤の溶液または分散液に、硬化剤組成物の水溶液、水分散液、溶剤の溶液や分散液を添加、攪拌する等の方法がある。

【0027】本発明のカルボキシル基含有樹脂用ポリカルボジイミド硬化剤組成物の水分散方法としては、硬化剤を水中に、もしくは水を硬化剤に投入して強制的に攪拌、分散させる方法や、いったんアセトン等の有機溶剤に溶解させた後、水を投入、脱溶剤するといった方法がある。

【0028】本発明のカルボキシル基含有樹脂用ポリカルボジイミド硬化剤組成物を有機溶剤の溶液として用いるときの使用できる有機溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ピリジン等の単品又は2種類以上の混合溶剤が使用可能である。

【0029】カルボキシル基を含有している主剤に得られたカルボキシル基含有樹脂用ポリカルボジイミド系硬化剤を添加し、カルボキシル基とカルボジイミド基の架橋反応により、十分な耐久性を持つ接着剤や塗料が得られる。このときの硬化剤組成物の添加量は、主剤100部に対して1~100部、好ましくは2~30部である。

【0030】硬化剤添加量が1部未満の場合は、架橋密度が小さすぎるために十分な耐久性が得られない。また、100部を超える場合は、架橋反応に関与しなかつ

た硬化剤が存在することになり、機械的物性を低下させる。

【0031】

【実施例】以下に実施例により本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、例中における部とは重量部、%は重量%をそれぞれ示す。

【0032】実施例1

攪拌装置、温度計、還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた4つ口フラスコに数平均分子量700の片末端水酸基含有メトキシポリエチレングリコールを599.8部、イソホロンジイソシアネートを475.6部仕込み、窒素気流下、85℃で3時間反応させた。次いで、1-フェニル-3-メチル-3-ホスホレン-1-オキサイドを1.0部添加し、窒素気流下にて170℃で20時間反応させてポリカルボジイミド硬化剤A-1を得た。A-1を赤外線吸光分析したところ、2270cm<sup>-1</sup>のイソシアネート基のピークはなく、2130cm<sup>-1</sup>のカルボジイミド基のピークが確認された。A-1のカルボジイミド含有量は1.71mmol/gで、外観は、褐色、ペースト状であった。

【0033】実施例2

実施例1と同様な合成装置に、数平均分子量700の片末端水酸基含有メトキシポリエチレングリコールを668.6部、2,4-トリレンジイソシアネートを415.5部仕込み、窒素気流下、85℃で3時間反応させた。次いで、1-フェニル-3-メチル-3-ホスホレン-1-オキサイドを0.1部添加し、窒素気流下にて170℃で10時間反応させてポリカルボジイミド硬化剤A-2を得た。A-2を赤外線吸光分析したところ、2270cm<sup>-1</sup>のイソシアネート基のピークはなく、2130cm<sup>-1</sup>のカルボジイミド基のピークが確認された。A-2のカルボジイミド含有量は1.91mmol/gで、外観は、褐色、ペースト状であった。

【0034】実施例3

実施例1と同様な合成装置に、イソホロンジイソシアネートを240.3部とフェニルイソシアネートを84.1部を仕込み、1-フェニル-3-メチル-3-ホスホレン-1-オキサイドを1.0部添加し、窒素気流下にて170℃で20時間カルボジイミド化反応させた。カルボジイミド化反応後、85℃まで冷却し、数平均分子量2,000の両末端水酸基含有ポリエチレングリコールを721.5部とジブチルチンジラウレートと0.3部仕込み、窒素気流下にて85℃で3時間反応させてポリカルボジイミド硬化剤A-3を得た。A-3を赤外線吸光分析したところ、2270cm<sup>-1</sup>のイソシアネート基のピークはなく、2130cm<sup>-1</sup>のカルボジイミド基のピークが確認された。A-3のカルボジイミド含有量は1.08mmol/gで、外観は褐色、ペースト状であった。

## 【0035】実施例4

実施例1と同様な合成装置に、数平均分子量2,000の両末端水酸基含有ポリエチレングリコールを621.1部、メタノールを19.9部、イソホロンジイソシアネートを413.7部を仕込み、窒素気流下、50℃で6時間反応させた。次いで、カルボジイミド化触媒である1-フェニル-3-メチル-3-ホスホレン-1-オキサイドを1.0部添加し、窒素気流下にて170℃で20時間反応させてポリカルボジイミド硬化剤A-4を得た。A-4を赤外線吸光分析したところ、2270 cm<sup>-1</sup>のイソシアネート基のピークはなく、2130 cm<sup>-1</sup>のカルボジイミド基のピークが確認された。A-4のカルボジイミド含有量は1.24 mmol/gで、外観は褐色、ペースト状であった。

## 【0036】実施例5

実施例1と同様な合成装置に、数平均分子量1,000の両末端水酸基含有ポリ(オキシテトラメチレン)グリコールを334.9部、2-エチルヘキサノールを43.5部、数平均分子量400の片末端水酸基含有エトキシポリエチレングリコールを234.4部、イソホロンジイソシアネートを446.1部を仕込み、窒素気流下、80℃で3時間反応させた。次いで、カルボジイミド化触媒である1-フェニル-3-メチル-3-ホスホレン-1-オキサイドを1.0部添加し、窒素気流下にて170℃で20時間反応させてポリカルボジイミド硬化剤A-5を得た。A-5を赤外線吸光分析したところ、2270 cm<sup>-1</sup>のイソシアネート基のピークはなく、2130 cm<sup>-1</sup>のカルボジイミド基のピークが確認された。A-5のカルボジイミド含有量は1.34 mmol/gで、外観は褐色、ペースト状であった。

## 【0037】実施例6

実施例1と同様な合成装置に、片末端水酸基含有ポリ(エチレン-ブチレン)(米国シェル製:商品名 L-1203)を710.0部、数平均分子量700の片末端水酸基含有メトキシポリエチレングリコールを124.2部、イソホロンジイソシアネートを197.0部を仕込み、窒素気流下、80℃で3時間反応させた。次いで、カルボジイミド化触媒である1-フェニル-3-メチル-3-ホスホレン-1-オキサイドを1.0部添加し、窒素気流下にて170℃で20時間反応させてポリカルボジイミド硬化剤A-6を得た。A-6を赤外線吸光分析したところ、2270 cm<sup>-1</sup>のイソシアネート基のピークはなく、2130 cm<sup>-1</sup>のカルボジイミド基のピークが確認された。A-6のカルボジイミド含有量は0.71 mmol/gで、外観は褐色、ペースト状であった。

## 【0038】実施例7

実施例1と同様な合成装置に、両末端水酸基含有ポリ

(エチレン-ブチレン)(米国シェル製:商品名 L-2203)を647.9部、数平均分子量400の片末端水酸基含有メトキシポリエチレングリコールを144.0部、イソホロンジイソシアネートを239.7部を仕込み、窒素気流下、80℃で3時間反応させた。次いで、カルボジイミド化触媒である1-フェニル-3-メチル-3-ホスホレン-1-オキサイドを1.0部添加し、窒素気流下にて170℃で20時間反応させてポリカルボジイミド硬化剤A-7を得た。A-7を赤外線吸光分析したところ、2270 cm<sup>-1</sup>のイソシアネート基のピークはなく、2130 cm<sup>-1</sup>のカルボジイミド基のピークが確認された。A-7のカルボジイミド含有量は0.72 mmol/gで、外観は褐色、ペースト状であった。

## 【0039】実施例8

実施例1と同様な合成装置に、数平均分子量700の片末端水酸基含有メトキシポリエチレングリコールを551.6部、ジメチロールヘプタンを63.0部、イソホロンジイソシアネートを239.7部を仕込み、窒素気流下、80℃で3時間反応させた。次いで、カルボジイミド化触媒である1-フェニル-3-メチル-3-ホスホレン-1-オキサイドを1.0部添加し、窒素気流下にて170℃で20時間反応させてポリカルボジイミド硬化剤A-8を得た。A-8を赤外線吸光分析したところ、2270 cm<sup>-1</sup>のイソシアネート基のピークはなく、2130 cm<sup>-1</sup>のカルボジイミド基のピークが確認された。A-8のカルボジイミド含有量は1.18 mmol/gで、外観は褐色、ペースト状であった。

## 【0040】比較例1

実施例1と同様な合成装置に、イソホロンジイソシアネートを233.2部とフェニルイソシアネートを83.3部、N-メチルピロリドン500部を仕込み、均一に攪拌した。その後、1-フェニル-3-メチル-3-ホスホレン-1-オキサイドを0.5部添加し、窒素気流下にて170℃で40時間カルボジイミド化反応させた。カルボジイミド化反応後、100℃まで冷却し、数平均分子量7000の片末端水酸基含有メトキシポリエチレングリコールを245.1部を仕込み、窒素気流下にて100℃で5時間反応させてポリカルボジイミド硬化剤溶液B-1を得た。B-1を赤外線吸光分析したところ、2270 cm<sup>-1</sup>のイソシアネート基のピークはなく、2130 cm<sup>-1</sup>のカルボジイミド基のピークが確認された。B-1のカルボジイミド含有量は1.21 mmol/gで、外観は褐色液体であった。実施例1~8、比較例1で得られたポリカルボジイミド硬化剤を表1、2に示す。

## 【0041】

【表1】



|  | 実施例 1      | 実施例 2      | 実施例 3         | 実施例 4      |
|--|------------|------------|---------------|------------|
| ポリエチレングリコール(部)<br>Me-PEG-700<br>PEG-2000 | 599.8      | 668.6      | 721.5         | 621.1      |
| カルボジイミド基調整剤(部)<br>メタノール                  |            |            |               | 19.9       |
| 有機イソシアネート(部)<br>IPDI<br>2,6-TDI<br>PI    | 475.6      | 415.5      | 240.3<br>85.9 | 413.7      |
| カルボジイミド化触媒(部)<br>PMPO                    | 1.0        | 0.1        | 1.0           | 1.0        |
| 脱炭酸ガス(部)                                 | Δ75.4      | Δ84.1      | Δ47.7         | Δ54.7      |
| 硬化剤組成物                                   | A-1        | A-2        | A-3           | A-4        |
| カルボジイミド基含有量<br>(mmol/g)                  | 1.71       | 1.91       | 1.08          | 1.24       |
| 外観                                       | 褐色<br>ペースト | 褐色<br>ペースト | 褐色<br>ペースト    | 褐色<br>ペースト |

【0042】

\* \* 【表2】

|  | 実施例 5         | 実施例 6      | 実施例 7      | 実施例 8      | 比較例           |
|--|---------------|------------|------------|------------|---------------|
| ポリエチレングリコール(部)<br>Et-PEG-700<br>Me-PEG-700<br>Me-PEG-400               | 234.4         | 124.2      | 144.0      | 551.6      | 245.1         |
| カルボジイミド基調整剤(部)<br>2-エチルヘキサノール<br>PTMEG-1000<br>L-1203<br>L-2203<br>DMH | 43.5<br>334.9 | 710.0      | 547.9      | 63.0       |               |
| 有機イソシアネート(部)<br>IPDI<br>PI   | 446.1         | 197.0      | 239.7      | 437.4      | 233.2<br>83.3 |
| カルボジイミド化触媒(部)<br>PMPO  | 1.0           | 1.0        | 1.0        | 1.0        | 0.5           |
| 溶剤(部)<br>N-メチルピロリドン  |               |            |            |            | 500           |
| 脱炭酸ガス(部)   | Δ58.9         | Δ31.2      | Δ31.6      | Δ52.0      | Δ61.6         |
| 硬化剤組成物   | A-5           | A-6        | A-7        | A-8        | B-1           |
| カルボジイミド基含有量<br>(mmol/g)  | 1.34          | 0.71       | 0.72       | 1.18       | 1.21          |
| 外観   | 褐色<br>ペースト    | 褐色<br>ペースト | 褐色<br>ペースト | 褐色<br>ペースト | 褐色<br>液体      |

【0043】表1、表2において、

40

Me-PEG-700: 数平均分子量700、片末端水酸基含有のメトキシポリエチレングリコール

Et-PEG-700: 数平均分子量700、片末端水酸基含有のエトキシポリエチレングリコール

Me-PEG-400: 数平均分子量400、片末端水酸基含有のエトキシポリエチレングリコール

PEG-2000: 数平均分子量2000の両末端水酸基含有のポリエチレングリコール

PTMEG-1000: 数平均分子量1000の両末端水酸基含有のポリ(オキシテトラメチレン)グリコール

|         |                                     |
|---------|-------------------------------------|
| L-1203  | : 数平均分子量4000、片末端水酸基含有のポリ(エチレン-ブチレン) |
| L-2203  | : 数平均分子量3600、片末端水酸基含有のポリ(エチレン-ブチレン) |
| DMH     | : ジメチロールヘブタン                        |
| IPDI    | : イソホロンジイソシアネート                     |
| 2,6-TDI | : 2,6-トリレンジイソシアネート                  |
| PI      | : フェニルイソシアネート                       |
| PMPO    | : 1-フェニル-3-メチル-3-ホスホレン-1-オキサイド      |

【0044】〔硬化剤水分散液経時安定性評価法〕A-1～8を100部に対して、アセトン50部を加えて溶解させた。このポリカルボジイミド硬化剤のアセトン溶液150部に対して、水400部を加えて転相させた。その後、エバポレートにて、アセトンを除いて、硬化剤の水分散液を得た。このポリカルボジイミド硬化剤の水分散液を25℃にて経時した。経時安定性は、外観とカルボジイミド基含有量を追跡した。また、比較例とし \*

\*て、水分散性のポリイソシアネート(商品名:アクアネート-200、日本ポリウレタン工業製)100部を、水400部分散させたものも同様に経時安定性をみた。比較例は、外観とイソシアネート基含有量を追跡した。表3に結果を示す。

【0045】

〔表3〕

|     |        | 分散直後                 | 4時間後      | 8時間後      | 1週間後      | 4週間後      | 3ヶ月後      |
|-----|--------|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 実施例 | A-1    | 外観 透明<br>NCN量 0.43   | 透明 0.43   | 透明 0.43   | 透明 0.42   | 透明 0.41   | 透明 0.38   |
|     | A-2    | 外観 透明<br>NCN量 0.48   | 透明 0.48   | 透明 0.47   | 透明 0.42   | 透明 0.38   | 透明 0.35   |
|     | A-3    | 外観 透明<br>NCN量 0.27   | 透明 0.27   | 透明 0.27   | 透明 0.26   | 透明 0.25   | 透明 0.24   |
|     | A-4    | 外観 透明<br>NCN量 0.31   | 透明 0.31   | 透明 0.31   | 透明 0.30   | 透明 0.29   | 透明 0.26   |
|     | A-5    | 外観 分散状態<br>NCN量 0.34 | 分散状態 0.34 | 分散状態 0.33 | 分散状態 0.33 | 分散状態 0.32 | 分散状態 0.30 |
|     | A-6    | 外観 分散状態<br>NCN量 0.18 | 分散状態 0.18 | 分散状態 0.18 | 分散状態 0.18 | 分散状態 0.18 | 分散状態 0.17 |
|     | A-7    | 外観 分散状態<br>NCN量 0.18 | 分散状態 0.18 | 分散状態 0.18 | 分散状態 0.18 | 分散状態 0.18 | 分散状態 0.17 |
|     | A-8    | 外観 透明<br>NCN量 0.25   | 透明 0.25   | 透明 0.25   | 透明 0.24   | 透明 0.23   | 透明 0.23   |
| 比較例 | AQ-200 | 外観 分散状態<br>NCO量 12   | 分散状態 12   | 分散状態 0    |           |           |           |

【0046】表3において、

AQ-200: アクアネート-200

NCN量: カルボジイミド基含有量 (mmol/g)

NCO量: イソシアネート基含有量 (%)

【0047】〔硬化剤の調整〕実施例1～8で得られたA-1～8をそれぞれ、アセトンに溶解させ、(固形分=50%に調整)、このポリカルボジイミド/アセトン溶液を硬化剤とした。これをそれぞれCA-1～8とする。比較例1で得られたB-1はそのまま硬化剤として

用いた。

【0048】応用実施例1

カルボキシル基含有アクリル樹脂(商品名:ニカライトHA-401、日本カーバイド工業製)をメチルエチルケトンに溶解させて、固形分50%の溶液にした。この

アクリル樹脂溶液100部にCA-1を10部添加し、よく混合した。この樹脂溶液を離型紙上にキャストし、60℃にて30分のち120℃1時間キュアして、硬化物を得た。

【0049】応用実施例2～8

応用実施例1と同様にして、CA-1の代わりにCA-2～8を用いて硬化物を得た。

【0050】応用比較例1、2

応用実施例1と同様にして、CA-1の代わりにB-1を用いたものと、硬化剤を添加していない硬化物を得た。

【0051】応用実施例9

カルボキシル基含有水分散型ポリウレタン溶液（商品名：アイゼラックスS-1060、保土谷化学工業製、固形分：50%）を100部に対して、CA-1を10部添加し、よく混合した。これらの樹脂溶液をポリエチレンコート紙上にキャストし、60℃にて30分のち100℃にて1時間キュアして、硬化物を得た。

【0052】応用実施例10～16

応用実施例9と同様にして、CA-1の代わりにCA-2～8を用いて硬化物を得た。

【0053】応用比較例3、4

応用実施例9と同様にして、CA-1の代わりにB-1を用いたものと、硬化剤を添加していない硬化物を得た。

【0054】〔硬化物の物性評価〕硬化物の物性評価は、軟化温度測定、ゲル分率測定にて評価した。

#### 1. 軟化温度測定

得られた硬化物をJIS K-6301の2号ダンベルの形に打ち抜き、500g重/cm<sup>2</sup>の荷重にて、昇温速度5℃/分にて軟化温度を測定した。軟化温度は、伸びの変化が急に変わるところとした。

【0055】2. ゲル分率測定

フィルムにしたCM-1～16、RM-1～4を細かくカットし、それぞれをあらかじめ秤量した円筒濾紙に入れて秤量する。これをメチルエチルケトンに漬け込み、メチルエチルケトンの沸点（80℃）にて5時間煮沸し、その後メチルエチルケトンの蒸気にて1時間リンスする。リンス後、乾燥、秤量してゲル分率を求めた。軟化温度測定、ゲル分率測定結果を表4に示す。

【0056】

【表4】

|                       |    | 主 剤               | 硬化剤  | 軟化温度<br>(℃) | ゲル分率<br>(%) |
|-----------------------|----|-------------------|------|-------------|-------------|
| 応<br>用<br>実<br>施<br>例 | 1  | ニカライト<br>HA-401   | CA-1 | 145         | 91          |
|                       | 2  |                   | CA-2 | 190         | 99          |
|                       | 3  |                   | CA-3 | 170         | 98          |
|                       | 4  |                   | CA-4 | 165         | 93          |
|                       | 5  |                   | CA-5 | 170         | 97          |
|                       | 6  |                   | CA-6 | 160         | 90          |
|                       | 7  |                   | CA-7 | 153         | 91          |
|                       | 8  |                   | CA-8 | 185         | 95          |
|                       | 9  | アイゼラックス<br>S-1060 | CA-1 | 178         | 95          |
|                       | 10 |                   | CA-2 | 201         | 97          |
|                       | 11 |                   | CA-3 | 184         | 91          |
|                       | 12 |                   | CA-4 | 193         | 94          |
|                       | 13 |                   | CA-5 | 185         | 95          |
|                       | 14 |                   | CA-6 | 185         | 90          |
|                       | 15 |                   | CA-7 | 160         | 88          |
|                       | 16 |                   | CA-8 | 153         | 91          |
| 応<br>用<br>比<br>較<br>例 | 1  | ニカライト             | B-1  | 173         | 92          |
|                       | 2  | HA-401            | なし   | 83          | 25          |
|                       | 3  | アイゼラックス           | B-1  | 86          | 55          |
|                       | 4  | S-1060            | なし   | 75          | 15          |

【0057】〔接着試験〕ニカライトHA-401のメチルエチルケトン溶液（固形分=50%）100部に対して、CA-1を10部配合し、5分以内にコロナ処理ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムの処理面に、塗布量3g/m<sup>2</sup>（ドライ）になるように塗布した。塗布後、80℃にて10秒加温して、接着剤塗布面同士を貼り合わせ、25℃にて3日間静置した。その後、15mm幅にカットして、接着サンプルを得た。同様にしてCA-2～8を用いた接着サンプルを得た。得られた接着サンプルは、引張り速度200m/分、180°剥離強度にて評価した。また、アイゼラックスS-1060（固形分=50%）100部に対してCA-1を10部配合し、5分以内にコロナ処理PETフィルムの処理面に、塗布量3g/m<sup>2</sup>（ドライ）になるように塗布した。塗布後、80℃にて10秒加温して、接着剤塗布面同士を貼り合わせ、25℃にて3日間静置した。その後、15mm幅にカットして、接着サンプルを得た。同様にしてCA-2～8を用いた接着サンプルを得た。得られた接着サンプルは、引張り速度200m/分、180°剥離強度にて評価した。同様にして、比較例としてのB-1についても評価した。

【0058】〔塗料性能試験〕ニカライトHA-401のメチルエチルケトン溶液（固形分=50%）100部

に対して、酸化チタン33部、メチルエチルケトン33部を配合し、ボールミルにて分散させて、有機溶剤系の塗料を調整した。同様にアイゼラックスS-1060（固形分=50%）100部に対して、酸化チタン33部、水20部、イソプロピルアルコール13部を配合し、ボールミルにて分散させて、水系の塗料を調整した。先に調整した有機溶剤系塗料100部に対して、CA-1を3部配合し、よく混合した。これをアルミ板にドライで膜厚50 $\mu$ になるように塗布し、80℃にて1分間加温して塗装サンプルを得た。同様にしてCA-1 10に代えてCA-2～8を用いた塗装サンプルを得た。先\*

※に調整した水系塗料100部に対して、CA-1を3部配合し、よく混合した。これをアルミ板にドライで膜厚50 $\mu$ になるように塗布し、100℃にて1分間加温し、室温にて3日静置して塗装サンプルを得た。同様にしてCA-1に代えてCA-2～8を用いた塗装サンプルを得た。同様にして、比較例としてのB-1についても評価した。得られた塗装サンプルを、JIS K-5400の磨盤目テープ法にて評価した。接着試験結果、塗料性能試験結果を表5に示す。

【0059】

【表5】

|             | 主 剤               | 硬化剤  | 剥離試験結果<br>(gf/15mm) | 塗膜評価試験<br>(点) |
|-------------|-------------------|------|---------------------|---------------|
| 実<br>施<br>例 | ニカライト<br>HA-401   | CA-1 | フィルム材破              | 10            |
|             |                   | CA-2 | フィルム材破              | 8             |
|             |                   | CA-3 | フィルム材破              | 10            |
|             |                   | CA-4 | フィルム材破              | 10            |
|             |                   | CA-5 | フィルム材破              | 10            |
|             |                   | CA-6 | フィルム材破              | 8             |
|             |                   | CA-7 | フィルム材破              | 8             |
|             |                   | CA-8 | フィルム材破              | 10            |
|             | アイゼラックス<br>S-1060 | CA-1 | フィルム材破              | 10            |
|             |                   | CA-2 | フィルム材破              | 10            |
|             |                   | CA-3 | フィルム材破              | 10            |
|             |                   | CA-4 | フィルム材破              | 10            |
|             |                   | CA-5 | フィルム材破              | 10            |
|             |                   | CA-6 | フィルム材破              | 8             |
|             |                   | CA-7 | フィルム材破              | 8             |
|             |                   | CA-8 | フィルム材破              | 10            |
| 比<br>較<br>例 | ニカライトHA-401       | B-1  | 1500                | 6             |
|             | アイゼラックスS-1060     |      | 1200                | 4             |

【0060】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明のカルボキシル基含有樹脂用ポリカルボジイミド硬化剤は、カルボキシル基を含有している樹脂用の硬化剤として、溶剤系、水系を問わずに硬化させ、耐溶剤性、耐熱性、耐久性といった性能を主剤に付与させることができた。さらに、本発明のカルボキシル基含有樹脂用ポリカルボジイミド※

※硬化剤の水分散液の経時安定性は、良好であった。本発明のカルボキシル基含有樹脂用ポリカルボジイミド硬化剤は、塗料、接着剤、コーティング剤等、様々な分野に応用でき、また、硬化させる樹脂が溶剤系、水系であることを問わないので、硬化剤の在庫の削減が可能になった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C09J 201/00

// C08G 18/02

18/79

識別記号

JAQ

NDL

NFK

庁内整理番号

F I

C09J 201/00

C08G 18/02

18/79

技術表示箇所

JAQ

NDL

NFK